Ueber

Entbitterung und Entgiftung

der

Lupinenkörner.

Vergleichende Untersuchungen ausgeführt im physiologisch-chemischen Laboratorium und der Versuchsanstalt des landwirthschaftlichen Institutes der Universität Halle.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

zur Erlangung der Doctorwürde vorgelegt

von

LEO STEINER

aus Sopron in Ungarn.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Halle a. S. 1894.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Geh. Ober-Reg.-Rathes **Professor Dr. J. Kühn** im physiologisch-chemischen Laboratorium und der Versuchs-Anstalt des landwirthschaftlichen Institutes hiesiger Universität unter der Leitung des Herrn Privatdocenten **Dr. G. Baumert** ausgeführt.

Für die Ueberlassung des für die vergleichenden Untersuchungen vortrefflich geeigneten Materials sowohl, als auch für die meinen Bestrebungen allezeit bekundete rege Theilnahme und Förderung durch Rath und That erlaube ich mir an dieser Stelle beiden Herren meinen wärmsten und ergebensten Dank auszusprechen.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Ober-Regierungs-Rath

Professor Dr. Julius Kühn

in Dankbarkeit und Hochachtung

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548112_0150

Einleitung.

Die Lupine gehört als Papilionacee zu jener Pflanzengattung, welche der Landwirthschaft eine Menge werthvoller Kulturpflanzen geliefert hat.

Wir kennen etwa 80 verschiedene Lupinenarten resp. Varietäten.

Von den vielen Arten sind es jedoch nur wenige, welche zu Kulturzwecken Verwendung finden, und zwar sind dies: Lupinus albus — Lupinus termis — Lupinus luteus — Lupinus angustifolius — Lupinus perennis.

Unter genannten wiederum kommen gegenwärtig speziell für Deutschland und die mitteleuropäischen Staaten Lupinus luteus und angustifolius, sei es in der gewöhnlichen Form, oder in der Variation — leucospermus — besonders in Betracht.

Der Zeitpunkt, zu welchem die Lupine überhaupt das erste Mal angebaut wurde, läßt sich nicht mehr mit Sicherheit nachweisen, doch steht es fest, daß sie bereits in den ältesten Zeiten kultivirt wurde.

Schon Theophrastus (370—286 v. Chr.) gedenkt in seiner Geschichte der Pflanzen der Lupinen, und ferner Marcus Portius Cato Censorius (232—147 v. Chr.) in seinem Werke über Landwirthschaft und Columella im ersten Jahrhundert unserer Zeitrechnung in den „XII libri de re rustica", — wie auch Plinius, die Lupine recht gut kannte und auch ziemlich ausführlich über ihre Kultur und Verwendung berichtet.

Diesen alten landwirthschaftlichen Schriftstellern waren sogar die meisten jener merkwürdigen Erscheinungen aufgefallen, welche die Lupine von den andern Kulturpflanzen unterscheiden, und welche noch gegenwärtig den Gegenstand eifrigsten Studiums bilden.

Aus diesen Ueberlieferungen erfahren wir, daß die Lupine bereits in jenen ältesten Zeiten zu Fütterungszwecken, zur Gründüngung, ja selbst für menschliche Nahrungszwecke verwendet wurde.

Die Lupine war weiterhin nach Plinius als Arzneimittel geschätzt, was jedenfalls auf die darin enthaltenen Alkaloide zurückzuführen sein dürfte, denn wie wir weiter unten sehen werden, ist durch die grundlegenden Arbeiten von J. Kühn und Liebscher*) die toxische, also auf den thierischen Organismus reagirende Wirkung der Lupinenalkaloide nachgewiesen worden. Andererseits freilich wurden in neuester Zeit die von Baumert zuerst

*) J. Kühn und G. Liebscher: Untersuchungen über die Lupinenkrankheit der Schafe. Berichte aus dem physiol. Laborat. und der Versuchsanstalt des landwirth. Inst. der Univ. Halle. Dresden, 2. Heft 1880.

ganz rein dargestellten, Lupinenalkaloide von R. Kobert einer pharmakologischen Untersuchung unterworfen, ohne daß dabei irgend eine heilkräftige Wirkung erzielt wurde; sie wirkten blos als Amara, und selbst als solche kommen sie nicht in Betracht, da der gegenwärtige Arzneischatz über wesentlich bessere derartige Präparate verfügt.

Die ersten Anbauversuche mit Lupinen in Deutschland fallen in das vorige Jahrhundert und zwar in die Regierungszeit Friedrich des Großen, der, auf Grund der bereits dazumal bekannten Thatsache, daß der Lupinenbau den Boden vortheilhaft beeinflusse, auf leichten armen Sandäckern Versuche mit Lupinen ausführen ließ.*)

Da jene Versuche jedoch nach dem Tode dieses um die Landwirthschaft so vielfach verdienten Regenten sistirt wurden und in Vergessenheit geriethen, so ist ihnen für den Lupinenbau heute keine andere als historische Bedeutung beizulegen.

Der Lupinenbau erhielt erst wieder neue Anregung durch Karl von Wulfen, der im Jahre 1817 bei seiner Reise in Südfrankreich den Anbau der weißen Lupine kennen lernte und diese zur Verbesserung des leichten sandigen Bodens seines Gutes Pietzpuhl zu verwenden suchte, was ihm auch im vollsten Maaße gelang.

In Folge dieser günstigen Ergebnisse wurden nun weitere praktische Anbauversuche und auch wissenschaftliche Untersuchungen mit Lupinen angestellt, aber erst der jüngsten Zeit blieb es vorbehalten, in die dabei beobachteten auffälligen Erscheinungen sowohl in praktischer als auch in wissenschaftlicher Beziehung Licht zu bringen.

Hierher gehören die Arbeiten von Woronin, Beyerink, Prasmowsky, Frank und ganz besonders von Hellriegel, durch welche dargethan wurde, daß die Papilionaceen und so auch insbesondere die Lupinen im Stande sind, ihren Bedarf an Stickstoff zum größten Theile aus dem unerschöpflichen Vorrathe in der Atmosphäre zu entnehmen, und daß ferner diese Stickstoffaufnahme durch Pilze vermittelt werde, welche sich in den, an den Wurzeln sich bildenden Knöllchen befinden und so mit der Mutterpflanze in einem symbiotischen Verhältnisse stehen.

Diese wichtigen Entdeckungen ließen nunmehr keinen Zweifel obwalten, daß der Anbau von solchen stickstoffbereichernden Pflanzen für spezielle Zwecke von ganz außerordentlichem Werthe sein müsse.

Es entstand demzufolge eine maaßlose, zum Theil von namhaften Männern ausgehende Bewegung in dieser Richtung; man begann unter mannigfaltigen Formen sowie bei jeder Gelegenheit die „Gründüngung" zu empfehlen und mit ihr Methoden und Rezepte zu bieten, welche einen wesentlichen Fortschritt der Landwirthschaft einleiten sollten.

Sehr erstaunt waren daher jene Männer, welche sich im Februar 1892 zu den Unterrichtskursen für praktische Landwirthe in Halle a. S. einfanden, als J. Kühn in einem Vortrage über den wirthschaftlichen Werth der Gründüngung mit positiven, keinen Zweifel zulassenden Zahlen die Berechtigung dieser Bewegung weitgehend einschränkte und damit ein für allemal die Gründüngung in diejenigen Grenzen zurück verwies, in denen sie sich bisher schon vorzüglich bewährt habe, nämlich für die Kultur der ärmeren Sandböden.

---

*) Stadelmann, R.: Friedrich der Große in seiner Thätigkeit für den Landbau Preußens 1876.

Es hätte somit die Lupine, wenn sie nur zu Gründüngungszwecken Verwendung fände, für die Landwirthschaft eine beschränkte Bedeutung.

Wie aber schon eingangs erwähnt wurde, ward bereits seit den ältesten Zeiten die Lupine auch als Futterpflanze angebaut. In Deutschland erlangte namentlich der Anbau der gelben Lupine für Fütterungszwecke erhebliche Verbreitung; sie konnte im grünen Zustande, wie als Heu, mit bestem Erfolge zur Ernährung der Schafe verwendet werden, und lieferte für dieselben auch bei voller Reife in den Körnern, in Schalen und Stroh ein gern aufgenommenes Futter, dagegen konnten selbst die Körner für Rinder und Pferde nur in sehr beschränktem Maaße Verwendung finden, weil dieselben dies Futter anfangs gänzlich verschmähten und nur allmählich sich an die Aufnahme geringer Quantitäten gewöhnten.

Die Ursache dieses Widerwillens letztgenannter Thiere rührt von der intensiven, durch Alkaloide verursachten Bitterkeit solchen Futters her. Von den Schafen wird dagegen diese Beschaffenheit ganz gut vertragen und die Lupine liefert ihnen ein sehr proteïnreiches Futter, wie es keine andere Pflanze auf armem Sandboden zu geben vermag.

Dieser Verwendung als Futter stellte sich nun aber später insofern ein Hinderniß in den Weg, als mehr und mehr wahrgenommen wurde, daß nach der Verfütterung von Lupinen bei den Thieren Krankheitserscheinungen auftraten, die meist mit dem Tode endeten, und in den Schafheerden ganz außerordentliche Verheerungen anrichteten.

Man schrieb dies den in Lupinen enthaltenen Alkaloiden zu, bis durch die von J. Kühn und Liebscher*) ausgeführten grundlegenden Arbeiten zur Evidenz erwiesen wurde, daß diese Krankheitserscheinung nicht von den Alkaloiden, sondern von einem eigentümlichen Stoffe, dem J. Kühn wegen seiner Gelbsucht erzeugenden Wirkung den Namen „Ictrogen" gab, bewirkt wurde, und der durch Wasser gelöst und durch Dämpfen mit Ueberdruck — worauf ich übrigens noch ausführlich in einem späteren Abschnitte zu sprechen komme — zerstört werden kann.

Nun stellte sich aber der Uebelstand heraus, daß in dieser Weise behandeltes Lupinenrauhfutter von den Thieren nur in sehr geringer Menge aufgenommen wurde, während der Verwendung der Körner nach dem Auslaugen oder Dämpfen keine Schwierigkeit im Wege stand.

Daher machte J. Kühn darauf aufmerksam, daß man für die Zukunft bei dem Lupinenbau den Schwerpunkt auf die Körnergewinnung zu legen habe, indem man durch eine entsprechende Behandlung, welche sowohl die Zerstörung oder Entfernung des „Ictrogen" bewirkt, als auch den Lupinen den bittern Geschmack benimmt, in derartig präparirten Körnern ein billiges und hochwerthiges Futtermittel gewinne, das nicht nur für Schafe, sondern in Folge der Entbitterung auch für Rinder und Pferde verwendet werden könne.

In dem Streben, eine möglichst einfache und doch auch zweckmäßige und hinreichend sichere Methode zu gewinnen, wurde nun eine ganze Reihe von solchen Entgiftungs- und Entbitterungsverfahren zu Tage gefördert.

Es soll die Aufgabe vorliegender Arbeit sein, diejenigen Verfahrungsweisen, welche Anspruch darauf machen, das vorgesteckte Ziel in einer für landwirthschaftliche Zwecke geeig-

*) S. a. a. O.

neten Weise zu erreichen, mit einander auf Grund exakter chemischer Untersuchungsmethoden zu vergleichen und aus den dabei gewonnenen Resultaten Schlüsse auf ihre Brauchbarkeit hin zu ziehen.

Den Untersuchungsresultaten dürfte dadurch besondere Bedeutung beizulegen sein, daß zu diesen Untersuchungen von Herrn Geh. Ober-Reg.-Rath Professor Dr. J. Kühn ein sehr geeignetes Material zur Verfügung gestellt wurde, nämlich die vier wichtigsten Lupinensorten (L. luteus, L. angustifolius und die beiden weißsamigen Varietäten derselben), welche unter gleichen Bedingungen und in gleicher Zeit gewachsen und nach gleichem Ernteverfahren auf Dominium Roitz bei Spremberg gewonnen wurden.

Erst gegen Ende der Ausführung vorliegender Arbeit wurde dem Verfasser noch von Herrn Geh. Ober-Reg.-Rath Professor Dr. J. Kühn eine neuempfohlene Lupinensorte, nämlich die schwarze Lupine aus Sibirien (eine Varietät von Lupinus luteus) übergeben; sie konnte daher nur noch theilweise mit in den Kreis der Untersuchungen hineingezogen werden.

Die chemischen Bestandtheile der Lupinensamen.

Eine Zusammenstellung der bis 1888 bekannten chemischen Bestandtheile der Lupinensamen bot in übersichtlicher Weise G. Baumert;*) es ist daraus zu ersehen, daß die verschiedenen Lupinenarten eine qualitativ und quantitativ verschiedene chemische Zusammensetzung haben.

Im Allgemeinen finden wir in allen Lupinensamen: Säuren, Fette, ätherisches Oel, Lecithin, Cholesterin, Kohlehydrate, Proteïnstoffe, Alkaloide, andere nichteiweißartige stickstoffhaltige Verbindungen, Glycoside, Mineralstoffe und schließlich unter Umständen einen accessorischen Bestandtheil: das die Gelbsucht erzeugende, von J. Kühn „Ictrogen" genannte Gift.

Nach der oben erwähnten Zusammenstellung Baumert's und der in neuester Zeit hinzugekommenen Literatur sind an der Zusammensetzung der Lupinensamen folgende Substanzen betheiligt.

A. Säuren.

Der wässerige Extrakt der Lupinensamen reagirt stark sauer. Nach Ritthausen**) rührt die saure Reaktion von Aepfel- und Oxalsäure her; nach Beyer***) auch von Citronensäure. Nach E. Schulze, Urich und Umlauft ist die Hauptmenge der Säuren Citronensäure, mit unbedeutenden Mengen von Apfelsäure. 100 Theile Samentrockensubstanz enthalten 1,92 Theile der beiden Säuren.

B. Fette und ätherisches Oel.

Aus den Lupinensamen ist durch Aether ein goldgelbes flüssiges Fett zu extrahiren, welches von Ludwig†) als orangegelb, nicht bitter, jedoch kratzend schmeckend, und sehr

*) Archiv d. Pharmacie, 226. 433. (1888).

**) Ritthausen: Ueber die Säuren des Samens der gelben Lupine. Journ. f. prakt. Chemie 110. 339 (1870).

***) Beyer: Ueber einige Bestandtheile des gelben Lupinensamens, Landw. Vers.-Stat. 9. 168. (1867).

†) Ludwig: Ueber die Bestandtheile des Samens der gelben Lupine. Arch. d. Pharmacie. 101. 494. (1872). 1. 494. (1872).

konsistent bezeichnet wird. — Beyer*) fand noch einen in warmen Alkohol löslichen „wachsartigen" Bestandtheil auf. Beide Fette sind phosphorhaltig und besitzen folgende Elementarzusammensetzung:

nach Beyer:		nach König:**)
Flüssiges Fett:	Festes Fett:	Lupinenfett:
C. 75,700	72,68	75,94
H. 11,350	10,84	11,59
P. 0,098	1,56	—
O. 12,852	14,92	12,47

Der Lupinensamen soll auch ein ätherisches Oel enthalten. — Lupinenmehl, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, giebt eine Rothfärbung, die von Cholesterin herrührt. Dasselbe unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Cholesterin dadurch, daß es nicht bei 145° C, sondern schon bei 136—137° C schmilzt.

Trotzdem, daß das in den Lupinenwurzeln enthaltene Caulosterin dieselbe Reaktion mit Schwefelsäure giebt, ist es doch bestimmt von dem Cholesterin verschieden.

C. Kohlehydrate.

Nach Ludwig***) enthalten die Lupinensamen weder Stärke noch Inulin, und ebensowenig Zucker. Nach Beyer, Eichhorn und Siewert findet sich in den Lupinen ein eigenthümlicher dextrinartiger, auch als Gummi bezeichneter Körper, welcher die Polarisationsebene stark nach rechts dreht und nach Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren in einen alkalische Kupfersulfatlösung reduzirenden Zucker umgewandelt wird. — Von Steiger und Schulze†) wurde dieser Stoff rein dargestellt: er bildet ein weißes hygroskopisches Pulver, welches in Wasser leicht, in Alkohol und Aether aber schwer bezw. unlöslich ist und die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ hat. Die wässerige Lösung dieses Stoffes giebt mit Jod keine Färbung. Unter der Einwirkung von Diastase bleibt er unverändert, mit Salpetersäure oxidirt, liefert er Schleimsäure und bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid nimmt er auf dem Wege der Substitution drei Acetylgruppen auf. Durch Säuren wird das in Rede stehende Kohlehydrat nicht zu Glykose, sondern in ein mit der Galaktose aus Milchzucker identisches Produkt umgewandelt. — Schulze und Steiger bezeichneten es deshalb auch als Galaktan und zwar zum Unterschiede von der, von Münz aus der Luzerne dargestellten Galaktine (α-Galaktan), als β-Galaktan.

Außer diesem β-Galaktan fanden dieselben Forscher noch eine in Wasser unlösliche, beim Kochen mit Säuren ebenfalls Galaktose liefernde Substanz. Die Menge dieses Paragalaktin benannten Kohlehydrats beträgt 19—20 % vom Gewichte der ganzen Körner und hat ebenfalls die Formel $C_6H_{10}O_5$.

Außer diesen Kohlehydraten enthalten die Lupinensamen noch Cellulose.

---

*) S. a. a. O.

**) J. König: Chemie der Nahrungs- und Genußmittel II. S. 325.

***) S. a. a. O.

†) Ueber das dextrinartige Kohlehydrat aus Lupinus luteus. Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft. 19. 827. (1886).

D. Proteïnstoffe.

Im Gegensatze zu den andern Papilionaceen enthält die Lupine neben nur geringen Quantitäten Legumin und Pflanzenalbumin der Hauptsache nach Conglutin,*) welches ein weißes, in Wasser wenig, in alkalischen und sauren Flüssigkeiten leichter lösliches Pulver darstellt und 18,67 % N enthält.

E. Alkaloide.

Soweit bekannt, enthalten alle Lupinenarten und Varietäten Alkaloide. Die frühere Annahme aber, daß jeder Art ihr besonderes Alkaloid zukomme, scheint nicht mehr haltbar zu sein gegenüber den Untersuchungen von A. Soldaini,**) welcher ein von ihm dargestelltes flüssiges Alkaloid aus weißen Lupinen mit Hagens Lupanin aus blauen Lupinen für identisch zu halten geneigt ist. Die Kenntniß der Lupinenalkaloide verdanken wir besonders G. Baumert,***) der in der gelben Lupine zwei Alkaloide fand, nämlich ein festes kristallisirendes und ein flüssiges. Ersteres von ihm Lupinin genannt, hat die Zusammensetzung $C_{21} H_{40} N_2 O_2$, letzteres mit dem Namen Lupinidin bezeichnet, besitzt die Formel $C_8 H_{15} N$ und bildet vermuthlich ein kristallisirendes Hydrat $C_8 H_{15} N + H_2 O$.

Hagen†) fand in der blauen Lupine bloß ein und zwar flüssiges Alkaloid, welches er Lupanin nannte, und dem er auf Grund der Analyse einiger Salze die Formel $C_{15} H_{25} N_2 O$ gab. Spätere Untersuchungen von C. Siebert††) ergaben, daß die Hagen'sche Formel ein Atom H zu viel enthalte, dem Lupanin somit die Zusammensetzung $C_{15} H_{24} N_2 O$ zukommt.

Ein drittes Alkaloid wurde von Campani†††) in der weißen Lupine gefunden, in der Soldaini zwei Alakloide von derselben Zusammensetzung nachwies; das eine kryställisirt, das andere ist flüssig und soll, wie erwähnt, mit Hagens Lupanin identisch sein.

Die Alkaloide in den Lupinen sind die Ursache der intensiven Bitterkeit des Samens der Pflanze, in der bis jetzt kein „Bitterstoff" im chemischen Sinne nachgewiesen wurde. Wenn also häufig von „Lupinenbitterstoffen" gesprochen wird, so sind damit stets die Alkaloide gemeint.

Beim ersten Auftreten der Lupinose glaubte man die Ursache dieser Krankheit den in den Lupinen enthaltenen Alkaloiden zuschreiben zu sollen, eine Annahme, welche durch die eingehenden Untersuchungen von J. Kühn und Liebscher,*†) welche die Alkaloide der gelben

---

*) Ritthausen: Ueber das Pflanzencasein oder Legumin: die Proteïnstoffe der Mandeln gelber und blauer Lupinen. Journ. f prakt. Chemie 103. 79. Derselbe: Ueber das Verhalten des Conglutins aus Lupinensamen zu Salzlösungen. Ebenda 132. 221. u. 134. 422.

**) Soldaini, A.: Chem. Centr.-Blatt 1892, Bd. I, p. 442.

***) Baumert, G.: Das Lupinin, ein Beitrag zur Kenntniß der Lupinenalkaloide. Habilationsschrift. Halle a. S. 1881. Derselbe: Untersuchungen über den flüssigen Theil der Alkaloide aus Lupinus luteus. Landwirthschaftliche Versuchsstationen 30. 295 u. 31. 139. Derselbe: Das Lupinidin aus L. luteus Liebig's Annalen 225. 365.

†) Hagen, M.: Ueber das Lupanin, ein Alkaloid aus dem Samen der blauen Lupine. Berichte aus dem physiol. Laborat. u. d. Versuchsanstalt des landw. Inst. d. Univ. Halle, 6. Heft, Dresden 1886.

††) Siebert, C.: Ueber das Lupanin, das Alkaloid der blauen Lupine. Arch. der Pharmacie. 229. 531.

†††) Campani, G.: Sul principio venefico dei semi Lupino communi (Lup. albus) Firenze 1881.

*†) J. Kühn und Liebscher. S. a. a. O.

Lupine auf ihre physiologische Wirkung im thierischen Organismus prüften, als durchaus irrig erkannt wurde. Zwar erwiesen sich diese Alkaloide als giftig, es gelang aber in keinem einzigen Falle, vermittelst dieser Substanzen die charakteristischen Symptome der Lupinose hervorzurufen.

Mit diesen Versuchen ist daher zweifellos festgestellt worden, daß die in den Lupinen enthaltenen Alkaloide die Ursache der Lupinose nicht sind, sondern ein anderer Stoff, auf welchen ich später noch zu sprechen komme.

F. Andere nichteiweißartige Stickstoff-Verbindungen.

Die sonstigen nicht eiweißartigen Stickstoff-Verbindungen treten in den Lupinensamen im quantitativen Verhältnisse zu dem Protein stark zurück; bei der Keimung bilden sich jedoch aus dem zersetzten Protein alle jene nicht eiweißartigen Stickstoffverbindungen, welche bei der Keimung der meisten Pflanzen zu beobachten sind, wie z. B. Asparagin, Phenylamidopropionsäure, Amidovalerianäure, Leucin, Tyrosin, Xanthin, Hypoxanthin, Peptone und Arginin*) ($C_6 H_{14} N_4 O_2$), eine dem Kreatinin ähnliche Base, welche gut krystallisirende Verbindungen liefert.

Auch Cholin wurde gefunden.

G. Einige besondere organische Verbindungen.

Im Samen der gelben Lupine fanden Schulze und Barbieri**) ein Glycosid von der Zusammensetzung $C_{29} H_{32} O_{16}$, welches sie Lupinin nannten. Zum Unterschiede des Baumert'schen Alkaloides wurde es jedoch in dem Lehrbuche der pharm. Chemie von E. Schmidt als Lupiniin bezeichnet.

In neuester Zeit wurde noch von Campani und Grimaldi in den Samen von Lupinus albus, Vanillin (Methylprotocatechualdehyd) gefunden.

H. Mineralstoffe.

An Mineralstoffen enthält die Lupine dieselben Bestandtheile wie alle unsere anderen Kulturpflanzen und insbesondere: Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kieselsäure und Chlor.

Nach Campani und Grimaldi***) sind die Aschen der Körner besonders reich an Mangan und Phosphorsäure.

Speziell mit den Aschen der Lupinen befaßte sich Ludwig.†)

---

*) Schulze und Steiger: Ueber das Arginin. Zeitschr. f. physiol. Chemie. 11. 43. (1886).

**) Schulze E. und Barbieri: Ueber ein neues Glycosid, Bestandtheil von L. luteus. Berichte d. deutsch. chem. Ges. 11. 2200. (1878).

***) Campani, G. und Grimaldi: Gazz. chim. ital. 18. 436.

†) Ludwig, L.: Ueber die Bestandtheile des Samens der gelben Lupinen. Archiv der Pharmacie. 101. 494. (1872).

I. Accessorische Bestandtheile.

Ein accessorischer Bestandtheil, der nicht regelmäßig in den Lupinen vorkommt, sondern nur unter gewissen, noch nicht näher erkannten Umständen in den verschiedenen Theilen der Lupinenpflanze entstehen kann und mit den Lupinenalkaloiden garnichts zu thun hat,*) ist jener die Gelbsucht oder Lupinose verursachende, von J. Kühn Iktrogen genannte Stoff. Ueber denselben berichtet J. Kühn,**) daß man an der Vermuthung festhalten könne, die Lupinose werde durch eine saprophytische Pilzbildung hervorgerufen, aber die Wirkung der schädlichen Pilzbildung sei als eine indirekte anzusehen, denn diese erzeuge wahrscheinlich in sich oder durch Einwirkung auf die Bestandtheile der Lupine unter noch nicht näher erforschten Umständen und in einem gewissen Entwickelungsstadium eine eigenthümliche Substanz, durch welche das Auftreten der Lupinose bedingt wird.

Die von J. Kühn gewonnenen Resultate bezüglich des Verhaltens des Iktrogens gegen chemische Agentien und physikalische Einwirkungen ergaben Folgendes:

Das Iktrogen ist, wie Jul. Kühn***) zuerst nachwies, im Wasser löslich. Diese Thatsache wurde auch von Arnold†) bestätigt, jedoch wurde auch gezeigt, daß das Iktrogen mit zunehmendem Alter resp. Grade der Trockenheit der Lupinen seine leichte Löslichkeit im Wasser einbüßt.

Nach den Untersuchungen J. Kühn's kann das Iktrogen auch durch mehrstündiges Dämpfen bei einer Atmosphäre Ueberdruck unschädlich gemacht werden.

Liegt jedoch Lupinenmaterial vor, in welchem das Iktrogen seine leichte Löslichkeit eingebüßt hat, dann genügt, wie Roloff††) zeigte, eine Atmosphäre Ueberdruck nicht mehr, und es muß ein solcher von 2, besser aber 2 $^1/_2$ Atmosphären in Anwendung gebracht werden.

Einsäuern der Lupinen macht das Iktrogen nicht unschädlich, wie man früher annahm, ebensowenig die Anwendung von trockener Wärme, wie z. B. beim Dörren der Lupinen.

Der von Arnold†††) mit dem Namen Lupinotoxin bezeichnete Stoff ist keinesfalls — wie man es in der Literatur häufig angegeben findet — mit J. Kühn's Iktrogen identisch, vielmehr nur ein das J. Kühn'sche Iktrogen enthaltendes Gemenge verschiedener Substanzen.

Ueber Entgiftung und Entbitterung der Lupinensamen im Allgemeinen.

Nach den bereits in der Einleitung hervorgehobenen Momenten ist es durchaus nothwendig, wenn wir unseren landwirthschaftlichen Thieren in der Form von Lupinen ein unschädliches, gedeihliches und hochwerthiges Futtermittel darbieten wollen, daß die Körner

*) J. Kühn: Die Soltsien'sche und Kellner'sche Lupinenentbitterungsmethode und die Bedeutung derselben für Erhaltung des Kulturwerthes der Lupine. Berichte aus dem physiol. Labor. der landwirth. Inst. der Univers. Halle. 7. Heft. 1887.

**) J. Kühn und Liebscher. S. a. a. O. (2. Heft der „Berichte") S. 119.

***) J. Kühn S. a. a. O. Derselbe: Zur Erhaltung des Kulturwerthes der Lupine, Deutsche landw. Presse. 8. Jahrgang (1881) Nr. 27, S. 162.

†) Arnold: Dritter Beitrag zur Klarstellung der Ursache der Lupinose. 14. Jahresbericht der Königl. Thierarzneischule zu Hannover.

††) Archiv f. wissensch. u. praktische Thierheilkunde. Bd. IX, Heft 1 u. 2, 1883.

†††) Arnold. S. a. a. O.

iener Operation unterworfen werden, welche zwei Ziele zu verfolgen hat, nämlich die Entgiftung und die Entbitterung. Es hat demnach die Entgiftung mit der Entbitterung gleichzeitig stattzufinden.

Vielfach wird gegenwärtig der Ansicht gehuldigt, daß, da das „Iktrogen" nur ein, unter gewissen Bedingungen sich bildender, accessorischer Bestandtheil der Lupinen sei, bei Entbitterung derselben nur dann berücksichtigt zu werden brauche, wenn besondere Gründe zur Annahme vorliegen, daß die Lupinen iktrogenhaltig seien; von diesem speziellen Falle abgesehen, könne man einem Verfahren den Vorzug geben, welches blos auf Entbitterung abzielt, und diesen Zweck in einer einfachen und genügenden Weise, sowie in relativ kurzer Zeit erreicht.

Solche Ansichten sind schon im vorhinein zu verwerfen und kann vor einem solchen Vorgehen nicht eindringlich genug gewarnt werden; denn es kann einem Landwirthe, der dieser Anschauung huldigt, geschehen, daß er bei Benutzung eines einfacheren, scheinbar genügenden Entbitterungsverfahrens an Stelle einer etwas mehr Zeit in Anspruch nehmenden Methode plötzlich durch das Auftreten der Lupinose in seiner Heerde Verluste verzeichnen muß, die zu den oben erwähnten vermeintlichen Vortheilen der raschen Entbitterung in keinem Verhältniß stehen.

Es kann demnach nicht oft genug vor der Anwendung von Entbitterungsmethoden gewarnt werden, denen zwar nachgerühmt wird, daß sie die Entbitterung, d. i. die Entfernung der Alkaloide möglichst weitgehend und auf billige Weise bewirken, während sie andererseits gar keine Sicherheit dafür bieten, daß durch sie das möglicher Weise in den Lupinenkörnern enthaltene Iktrogen auch vollständig entfernt oder unschädlich gemacht wird.

Wenn wir uns nun demnach in erster Linie gegen die schädlichen Folgen des Iktrogen zu schützen suchen müssen, so dürfen wir doch andererseits auch die Bekämpfung der, der vollen Nutzung hindernd im Wege stehenden Alkaloide nicht unterschätzen; denn diese verursachen in den Lupinen die intensive Bitterkeit, welche ihrerseits nicht allein die volle Nutzung solchen Futters erschwert, sondern auch dessen Aufnahme seitens mancher Thiere oft überhaupt unmöglich macht.

Es ist daher die Aufgabe der Lupinenentbitterung, vorausgesetzt, daß sie auch den Anforderungen der Entgiftung genügt: *die in den Lupinen enthaltenen Alkaloide möglichst vollständig zu entfernen und zwar in der Weise, daß dadurch die Qualität und Quantität der wirthschaftlich werthvollen Bestandtheile möglichst wenig in Mitleidenschaft gezogen werde.*

Wollen wir daher ein Entbitterungsverfahren auf seine Brauchbarkeit hin prüfen, so haben wir uns folgende Fragen zu stellen:

1. Genügt das Verfahren den Anforderungen, welche J. Kühn an die vollständige Entfernung oder Zerstörung des Iktrogens stellt?
2. Bis zu welchem Grade wurde die Beseitigung der Alkaloide erreicht, oder mit anderen Worten, welcher Entbitterungsgrad wurde erzielt?
3. Sind durch das Verfahren irgend welche Stoffe den Lupinen zugeführt worden, welche der nachherigen Verwendung hinderlich sind?

4. Welches sind die Verluste an wirthschaftlich werthvollen Nährstoffen?
5. Sind die beim Verfahren nothwendigen Operationen in einer für die landwirthschaftliche Praxis genügend einfachen und sicheren Weise durchzuführen?

Die bisher bekannt gewordenen Entbitterungsverfahren.

Die ersten Entbitterungsversuche fallen in die ältesten Zeiten zurück. Schon v. Chr. verwendeten die alten Römer entbitterte Lupinensamen zur Fütterung ihrer Hausthiere und zwar in der Weise, daß sie die Lupinen in Säcke füllten und ins Meer hingen. Noch heute entbittert man in Italien Lupinen in derselben Weise. Bei uns hatte die Entbitterung der Lupinensamen vor der Zeit des Auftretens der Lupinose wenig Bedeutung. Die Schafe fraßen die Lupinen, auch ohne daß sie entbittert waren, und damit begnügte man sich eben, da das Verfüttern der Lupinen an andere Thiere nicht über den Rahmen des Experimentes hinauskam.

Allgemeine Bedeutung gewann die Lupinenentbitterung wie gesagt erst mit dem Auftreten der Lupinose. Von diesem Zeitpunkte an begann man der Lupine eine größere Aufmerksamkeit zu widmen, und wir sehen bei diesem Anlasse wieder einen Forscher wie J. Kühn bahnbrechend vorangehen, um durch seine klassischen Untersuchungen — die ich in dieser Arbeit schon des öfteren zu citiren Gelegenheit hatte — die gesammte Landwirthschaft vor empfindlichen Verlusten zu bewahren.

Erst von diesem Zeitpunkte ab wurde die Lupinenentbitterungsfrage in zielbewußtere Bahnen gelenkt und begann eine ganz eminente wirthschaftliche Bedeutung zu gewinnen, die ihr früher noch nicht zukam. —

Die ersten Entbitterungsversuche in Deutschland fallen daher mit dem Auftreten der Lupinose zusammen. Nach Kette*) zählen hierher folgende Verfahren: Dr. Lindes verwendet eine Lösung von calcinirter Soda zum Auslaugen. Giebelhausen thut dasselbe mit heißer Kalkmilch. Kielmann benützt die gleichzeitige Anwendung von Kochsalz und Natriumkarbonat, und soll damit auch eine vollständige Entbitterung erzielt worden sein, allerdings aber unter bedeutenden Nährstoffverlusten. Das Verfahren von Delius auf Saathaim bei Liebenwerda, arbeitet in folgender Weise: Die Lupinen werden mit soviel Wasser aufgequellt, als sie eben aufnehmen können; diesem Wasser werden vorher pro Eimer ½ Weinglas voll Chlorcalciumlösung zugesetzt, welche man erhält, wenn man Kreide mit verdünnter Salzsäure solange übergießt, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt. Die so gequellten Lupinen werden dann gedämpft, und zwar soll der Dampf von unten eintreten. Nach dem Dämpfen müssen die Lupinen solange mit kaltem Wasser ausgelaugt werden, bis alle Bitterkeit entfernt ist; zum Schluß werden die Lupinen getrocknet. — Aehnlich ist das Verfahren von Lindheim.

Zu diesen Entbitterungsmethoden gesellen sich noch eine Menge jüngeren Datums.

Habermann**) (D. R. P. 29944) läßt die Lupinen bei 70° C darren, und laugt sie nachher mit 65—85° C warmem Wasser aus.

*) W. Kette: Lupinenbau. Berlin, 1871.
**) P. Soltsien: Die Entbitterung der Lupinensamen. Erfurt 1893.

Kette*) benützt mehrere Methoden. Einmal laugt er mit stark verdünnter Schwefelsäure, das andere Mal mit Salzsäure aus, und neutralisirt die von den Lupinen nach dem Auswaschen festgehaltene Säure mit Sodalösung. Ferner erwähnt er noch einen Entbitterungsversuch durch Kochen mit Aetznatron. Derselbe Verfasser giebt noch ein Verfahren bekannt wonach von Bertram die Entbitterung der Lupinen durch Mälzen derselben versucht wurde. Das Resultat dieses Versuches soll auch günstig ausgefallen sein, doch ist jedenfalls der Nährstoffverlust dabei ganz bedeutend.

Auf ähnlichem Prinzipe beruht der Versuch von A. Arendt,**) der die Entbitterung durch Keimenlassen der Lupinen bewirken will (D. R.-P. 53 284). Das Verfahren von Bering***) besteht darin, daß er auf die in heißem Wasser gequollenen Lupinen eine Natriumkarbonatlösung mehrere Stunden bei 40° C einwirken läßt. Sollte durch diese Operation die Entbitterung nicht genügend erreicht worden sein, so muß dieses Verfahren noch zwei bis drei Mal wiederholt werden.

E. Wildt†) entbittert Lupinen in folgender Weise: Die Körner werden in flachen Gefäßen mit soviel kaltem Wasser quellen gelassen, daß es nur einige Centimeter die Lupinen überragt. Hierauf wird Salzsäure, und zwar 3—4 Pfund pro 1 Centner Lupinen, zugesetzt und nun öfter tüchtig umgerührt. Darauf wird die Flüssigkeit nach 24 Stunden abgelassen und mit neuem Wasser, zu dem man unter fortwährendem tüchtigen Durcharbeiten der ganzen Masse 3—4 Pfund Chlorkalk zugiebt, ersetzt, welches wieder nach 24stündigem Stehenlassen entfernt wird. Hierauf wird noch 48 Stunden hindurch 6 mal das Wasser gewechselt.

Simpson††) nimmt zur Entbitterung ähnlich wie Birner und Kette Salzsäure, setzt dieser aber etwas Salmiak zu, und verwendet zur nachherigen Neutralisatian nicht Soda, sondern Natriumbicarbonat.

Bente's†††) Verfahren besteht in Folgendem:

Man läßt 100 Pfund Lupinen mit Wasser aufquellen, sodann wird die Flüssigkeit mit 2 Pfund Salzsäure versetzt, durchgerührt und 24 Stunden in der Weise belassen. Nach dieser Zeit werden von einer gesättigten Lösung von chemisch reinem schwefligsauren Kalk 2 Pfund zugesetzt, umgerührt und nach 24 Stunden abgelassen. — Die den Lupinen noch anhaftende Flüssigkeit wird durch wiederholtes Erneuern des Wassers entfernt, was in der Regel 2 Tage in Anspruch nimmt.

Kellner*†) entbittert die Lupinen, indem er sie je nach ihrer Quellungsfähigkeit

---

*) W. Kette. S. a. a. O.

**) Soltsien, S. a. a. O.

***) Fühling's Landw. Zeitung 1879, S. 788. — Biedermann's Centralblatt für Agriculturchemie 1880, S. 79 u. 435. — Der Landwirth 1880, Nr. 16. H. Weiske: H. Settegast, Thier-Zucht, Band II, die Fütterungslehre 5 A 1888, S. 79.

†) Biederman's Centr.-Blatt f. Agr. 1884, S. 675. Landw. Centralbl. f. Posen, 11. Jahrg 1883, Nr. 52, S. 267. Journal f. Landw., Bd. 36, 1888, S. 455.

††) Soltsien, S. a. a. O.

†††) Biedermann's Centralblatt f. Agriculturchemie, 1885, S. 91.

*†) O. Kellner: Landw. Jahrbücher 1880. 9. Bd. S. 977.

24—36 Stunden in Wasser quellen läßt, darauf eine Stunde lang dämpft, und nun zwei Tage hindurch unter öfterem Erneuern des Wassers auslaugt.

Soltsien*) giebt zwei Entbitterungsverfahren an. Das eine besteht darin, daß die Lupinen zunächst 2—3 Tage bei einer Temperatur von nicht über 13° R (wodurch Eintreten von Fäulniß vermieden wird) in möglichst weichem Wasser quellen sollen, dem man 1 % der Lupinen an wasserfreiem Ammoniak zusetzt. Der Menge nach kommen daher auf je einen Centner Lupinen 3 Centner Wasser mit 10 Pfund Salmiakgeist vom spezifischen Gewicht 0,960 (entsprechend einem Gehalte von 10 % Ammoniak). Man rührt die Flüssigkeit mit den Lupinen Früh, Mittags und Abends einmal durch, entfernt nach dem ersten sechsstündigen Stehenlassen die nicht untergesunkenen Lupinen und Schalentheilchen und beläßt die Lupinen — wie bereits oben erwähnt — 48—72 Stunden in dieser Flüssigkeit. Die Lupinen dürfen nicht aus der Flüssigkeit herausragen und das Gefäß muß bedeckt bleiben. Als solche eignen sich zum Entbittern von je 1 Centner besonders Petroleumfässer; dadurch, daß man in denselben etwas Kalk löscht, und diesen allseitig mit den Wandungen des Fasses mehrmals in Berührung bringt, sind dieselben verhältnißmäßig leicht zu reinigen.

Nach mehrtägigem Stehenlassen wird die Flüssigkeit entfernt, und durch soviel kaltes Wasser ersetzt, daß das Gefäß wieder ebenso weit gefüllt ist, wie vorher. Nach 24 Stunden bei gleicher Art des Umrührens wird auch diese Flüssigkeit entfernt und mit der ersteren wenigstens als Jauche benutzt. Ist die zweite Flüssigkeit abgelassen, so werden die Lupinen in gleicher Weise mit kaltem Wasser behandelt, das immer nach 12 Stunden erneuert wird. Nach im Ganzen siebentägigem Auslaugen sind die Lupinen gewöhnlich soweit entbittert, daß sie direkt als Viehfutter verwendet werden können. Wenn nicht schon nach dieser Zeit so nach spätestens 10 tägigem Auslaugen, läßt sich eine von Bitterkeit absolut befreite, zum menschlichen Genuß taugliche Qualität erzielen. Die Lupinen müssen — wie bei jedem derartigen kalten Extraktionsverfahren — quellbar sein.

Hartbleibende Lupinen lassen sich durch vorheriges Kochen und darauf folgende ammoniakalische Behandlung noch verwerthbar machen.

Der Erfinder dieses Verfahrens giebt in seiner Broschüre**) noch folgende Modifikationen dieses Verfahrens an:

„Um bei der praktischen Anwendung des früheren Verfahrens die Umständlichkeit des Transportes von Salmiakgeist auf ländliche Besitzungen zu umgehen, wurde statt des Ammoniaks schwefelsaures Ammonium angewendet, welches außerdem etwas billiger ist als Ammoniakflüssigkeit von gleichem Gehalte, und welches am Orte der Benutzung aufgelöst und durch Kalkmilch umgesetzt wurde."

Der Verfasser aber ging noch weiter und wendet jetzt bei seinem neuesten Verfahren blos Kalkwasser an. Die bezügliche Vorschrift von Soltsien lautet:

„50 kg Lupinen läßt man in einem sehr gut bedeckt zu haltenden Gefäße in 150 kg Kalkwasser quellen, was nach 12 Stunden gewöhnlich geschehen ist. Darauf wird das Kalk-

*) J. Kühn: S. a. a. O. Soltsien, P.: S. a. a. O.
**) P. Soltsien: Die Entbitterung der Lupinensamen. Erfurt 1893.

wasser erneuert. Nach ferneren 12 Stunden wird zum zweiten Male abgegossen. Die abgegossenen Flüssigkeiten können als Jauche benutzt werden. Der Auszug muß alkalisch reagiren. Falls die Lupinen einen größeren Gehalt an organischen Säuren aufweisen, erfordern sie noch einen dritten Kalkwasseraufguß. Nach dem zweiten (oder dritten) Abgießen werden nun die Lupinen mit Wasser ausgezogen, das durch Zusatz von Kalkwasser vorher von der vorhandenen freien und halbgebundenen Kohlensäure befreit ist, damit durch dieselbe nicht in der beim Abgießen in den Samen zurückbleibenden Flüssigkeit Fällungen hervorgerufen werden. Auch bei Anwendung von Wässern, welche schon eine ziemlich bedeutende Carbonathärte haben, pflegt ein Zusatz von 1 Theil Kalkwasser auf 10 Theile und längeres Stehenlassen zur Beseitigung der Kohlensäure zu genügen. Mit derartig präparirtem Wasser, das ungefähr vierstündlich erneuert wird, werden die Lupinen nunmehr so lange extrahirt, bis es nicht mehr gelb gefärbt wird, worauf noch ein zweistündiges Stehenlassen mit Wasser ohne Zusatz erfolgt, damit die letzten Spuren von Kalkwasser entfernt werden. Nach im Ganzen 3 bis 4 Tagen lassen sich auf diese Weise vollständig entbitterte Lupinen erzielen. Dieses Verfahren kann noch dadurch wesentlich abgekürzt, auch auf alte oder nothreife Lupinen ausgedehnt werden, daß man sie mit dem Kalkwasseraufguß in einem bedeckten Kessel zunächst bis auf etwa 80 °C erwärmt, nach 2 Stunden auf die warmen Lupinen die zweite Quantität Kalkwasser gießt, und weiter wie oben verfährt."

Im Jahre 1890 wurde von Ludwig Seeling Ritter von Saulenfels*) ein neues Verfahren veröffentlicht, welches in folgender Weise ausgeführt wird: „Die für einen Tag bestimmte Quantität Lupinenkörner wird in einen entsprechend großen, mit einem Deckel verschließbaren, hölzernen Bottich gebracht, mit kochendem Wasser begossen und darin gut zugedeckt etwa 12 Stunden belassen. Bei Beginn der Winterfütterung wird das erste Mal etwas Sauerteig hinzugesetzt um Milchsäuregährung zu erzeugen, später bleibt im Bottich stets ein Rest des Milchsäurefermentes zurück, so daß die Gährung ohne Zusatz von Sauerteig eintritt.

In dem Boden des Bottichs befindet sich eine, mittelst eines hölzernen Stabes verschließbare Oeffnung. Der Stab ist mit einem durchlöcherten Brettergestell umgeben, so daß beim Herausziehen desselben nur die trübe Flüssigkeit abgehen kann. Letztere wird auf die Düngerstätte geleitet. Die Lupinen werden alsdann so lange mit frischem Wasser ausgewaschen, bis dasselbe unten klar abläuft und nun noch einige Stunden in reinem Wasser stehen gelassen. Hierauf werden sie in einen anderen Bottich gebracht, in den Dampf geleitet werden kann, und 2 Stunden lang gekocht, und zwar die zweite Stunde unter Zusatz von 5 gr reinem Kochsalz pro Liter Lupinen. Das trübe Wasser wird in ähnlicher Weise abgelassen und ebenfalls zu Düngungszwecken verwerthet."

Damit soll nun nach von Seeling die Entbitterung beendet sein, und er verfüttert das auf diese Weise gewonnene Material derart, daß er die entbitterten Lupinen auf einer Quetsche mit zwei hölzernen Walzen von 25 bis 30 cm im Durchmesser zerquetscht.

Im Frühjahre d. J. erschienen in verschiedenen landwirthschaftlichen Zeitschriften**) Be-

*) v. Seeling: Die Lupinenkultur, die Lupinenkörner-Entbitterung und die Verfütterung der entbitterten Lupinenkörner, Wien 1890.

**) Landwirthschaftliche Thierzucht, Bunzlau 1893 Nr. 14, S. 104.

richte über eine auf Veranlassung des Königlichen preußischen Landwirthschaftsministeriums von den Herren Professor Dr. Holdefleiß und Dr. Loges ausgeführte Untersuchung und Begutachtung eines neuen, von Löhnert in Posen erfundenen Lupinenentbitterungsverfahrens, dem nachgerühmt wird, daß es neben einer möglichst weitgehenden Entbitterung auch noch den Vorzug hat, daß die ganze Ausführung des Verfahrens recht bequem in einem Tage durchführbar ist. Da erst später, nach Abschluß meiner Versuche Genaueres über die Entbitterungsmethode bekannt wurde, so war ich zunächst nicht in der Lage, dieselbe in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen. Ich muß daher hier auf eine spätere und im Anhange zur vorliegenden Arbeit mitgetheilte Untersuchung verweisen, welche sich mit dem Löhnert'schen Entbitterungs-Verfahren beschäftigt.

Aus den vorstehend angeführten Entbitterungs- und Entgiftungsverfahren ersehen wir, daß sehr verschiedene Wege eingeschlagen wurden, um zum Ziele zu kommen: Die einen laugen aus, sowohl mit als auch ohne Zusatz von Chemikalien, andere kochen, rösten, malzen, lassen die Samen keimen, nehmen natürliche Faktoren, wie das fließende Wasser zur Hilfe, und noch andere wollen eine Entbitterung durch Einsäuren, Gährung ꝛc. bewirken, wohingegen man auch dem Bestreben begegnet, die Bitterkeit durch Beigabe von geschmacksverbessernden Agentien zu verdecken.

Schon im vorigen Abschnitte habe ich diejenigen Anforderungen zusammengestellt, welchen ein Entbitterungs- und Entgiftungsverfahren genügen muß, wenn es Anspruch auf Brauchbarkeit erheben will und es kann keinem Zweifel unterliegen, daß unter einer solchen Menge von Verfahren nicht alle in gleicher Weise diesen Ansprüchen gerecht werden können.

Die wichtigsten der aufgezählten Methoden wurden bereits eingehenden Untersuchungen unterworfen und das Resultat derselben war, daß es thatsächlich nur einige wenige sind, die heute in der landwirthschaftlichen Praxis Anwendung finden, die größte Mehrzahl derselben aber völlig werthlos ist.

In Folgendem mögen kurz die Mängel angedeutet werden, welche den meisten Entbitterungsverfahren anhaften.

Diejenigen von Lindes, Giebelhausen, Kielmann, Delius, Lindheim, haben alle den gemeinsamen Uebelstand, daß sie mit chemisch wirksamen Agentien manipuliren, welche nach erfolgter Operation nur sehr schwer, in vielen Fällen aber überhaupt nicht wieder vollständig entfernt werden können und bei nachfolgender Verfütterung einen nachtheiligen Einfluß auf die Verdauung der Thiere ausüben. Außerdem hat die Einwirkung dieser Chemikalien oft ganz ungeheueren Nährstoffverlust zur Folge.

Was bei dem Verfahren von Habermann durch das Darren und nachherige Auslaugen bezweckt wird, ist nicht recht verständlich, denn abgesehen davon, daß dadurch die Alkaloide weder zerstört noch entfernt werden, erleidet sicher die Verdaulichkeit der Eiweißstoffe eine ganze beträchtliche Einbuße.

Ebenso führt das Keimenlassen der Lupinen, wie es Arendt und Bertram versuchten, nicht zum Ziele.

Die verschiedenen Verfahren von Kette leiden an demselben Uebel wie die zuerst besprochenen: es bleibt nämlich ein Theil der angewandten Säure in den Lupinen zurück und

kann auf keine Weise wieder entfernt werden. Man ist daher gezwungen, die restliche Säure durch Alkali zu neutralisiren. Ganz abgesehen davon, daß eine genaue Neutralisation — und eine solche muß ja unter allen Umständen stattfinden, wenn nicht freie Säure oder Lauge zurückbleiben soll — im praktischen Betriebe der Landwirthschaft immer eine heikle Sache bleibt, so bildet die nach einander erfolgende Einwirkung von Säure und Lauge eine günstige Gelegenheit zu ganz bedeutenden Nährstoffeinbußen.

Aehnliche Nachtheile besitzt das Verfahren von Bering.

Auch hier können die von der Behandlung zurückbleibenden Säuren und Salze dem thierischen Organismus schädlich werden, außerdem sind aber die Verluste an Trockensubstanz bei diesem Verfahren ganz außerordentlich hohe. Nach Siewert können sie bis zu 40 % betragen, von welchen wieder der Hauptantheil auf den Eiweißstoff fällt.

Bei Beurtheilung dieses Verfahrens sagt Soltsien: „Es ist selbstverständlich, daß bei diesem umständlichen und kostspieligen Verfahren obenein der Eiweißverlust ein erheblicher sein mußte, da schon weit schwächere Alkalien beim Kochen mit Eiweißkörpern auf diese zersetzend wirken. Es ist allgemein bekannt, daß wenn Leguminosensamen unter Zusatz von Natriumbikarbonat gekocht werden, ein in dieses Gemisch gebrachter silberner Löffel sich schwärzt (von gebildetem Schwefelsilber); hierbei findet also eine Eiweißzersetzung statt. Selbst aber bei Einwirkung einer so schwachen und so wenig im Wasser löslichen Base wie Magnesia und bereits im Wasserbade, findet Zersetzung sowohl von Leguminosen wie von Cerealieneiweiß statt, wie Verfasser schon früher nachzuweisen vermochte.*)

Nach den Untersuchungen von H. Gottwald**) urtheilt Weiske**) bereits anerkennender über die Entbitterungsverfahren von Bente und Wildt. Es sollen beim Wildt'schen Verfahren die Verluste geringer als beim Bente'schen sein (vergleiche die Tabelle am Schlusse dieses Abschnittes).

Ueber diese beiden Verfahren schreibt G. Wächter,***) die Mittheilungen, welche bis jetzt über die mit dem Wildt'schen Entbitterungsverfahren gemachten Beobachtungen aus der Praxis vorliegen, ließen erkennen, daß man dasselbe in manchen Fällen mit gutem Erfolge benutzt hat, indem in verschiedenen Wirthschaften die auf angegebene Weise behandelten Lupinenkörner ein gutes Kraftfuttermittel abgaben, wenigstens für Mastochsen, Milchkühe, Kälber, Mast- und Wollschafe.†) Von anderer Seite hatte man sich aber weniger empfehlend über die Wildt'sche Methode ausgesprochen. So sagt Ad. Blomeyer:††) „Die Schmutzerei, der schreckliche Geruch, der überaus traurige Gesundheitszustand der Heerde, die mit den entbitterten Lupinen gefüttert war, veranlaßten mich, sofort das Verfahren einstellen zu lassen."

*) Zeitschrift für die Naturwissenschaften, Halle a. S. 1884, 678.

**) H. Weiske, H. Settegast: Thierzucht Band II. Die Fütterungslehre 5. A. 1888 S. 79. — Derselbe: Journal für Landwirthschaft Band 36, 1888 S. 445.

***) G. Wächter: Ueber die Entbitterung der Lupinen und über den Werth der nach Soltsien behandelten Lupinenkörner als Kraftfuttermittel für Milchkühe. Inaugural-Dissertation, Leipzig 1892.

†) Biedermanns Centralblatt f. Agricultur-Chemie 1884 S. 675. — Nach landw. Centralbl. f. Posen 11. Jahrg. 1883 Nr. 52, 267. Vgl. H. Weiske Nr. 52, 267 a. a. O. und Journ. f. Landw. Bd. 36, 1888, 445. Landw. Centralbl f. Posen 1884 Nr. 38.

††) A. Blomeyer a. a. O. 424.

Thatsache ist aber jedenfalls, daß weder das Bente'sche noch das Wildt'sche Entbitterungsverfahren irgend eine nennenswerthe Verbreitung gefunden haben.

Das Simpson'sche Verfahren dürfte sich dadurch, daß er der Salzsäure etwas Salmiak zusetzt, in seiner Wirkung nicht wesentlich von den anderen auf demselben Prinzipe beruhenden Methoden unterscheiden. Ueber die damit erzielten Erfolge vergleiche ebenfalls die Tabelle am Schlusse dieses Abschnittes.

Die vorstehend angeführten Verfahren dürften daher gegenwärtig kaum mehr irgendwo angewendet werden.

Die noch übrigen, thatsächlich in Frage kommenden Entbitterungsmethoden, nämlich diejenigen von Soltsien, Kellner und v. Seeling, sind sämmtlich mehr oder minder eingehenden Untersuchungen unterworfen worden, wobei sich die Verfahren von Kellner und Soltsien als nahezu gleichwerthig erwiesen haben, zumal auch das gefürchtete Lupinosegift durch sie beseitigt bezw. unschädlich gemacht wird.

Da sich nun meine Untersuchungen auf die eben genannten Entbitterungsverfahren erstrecken, so wurde die Anordnung getroffen, daß jedes einzelne Verfahren mit den in der Einleitung erwähnten 4 Lupinenarten, welche unter ganz gleichen Verhältnissen gewachsen sind, durchgeführt wurde.

Der Vollständigkeit halber fügte ich noch diesen Methoden je ein Auslaugeverfahren mit weichem, harten und fließenden Wasser zu und dürften sich die so gewonnenen Ergebnisse um so interessanter gestalten als Herr Geheimer Ober-Regierungsrath Prof. Dr. J. Kühn als einer der ersten diese gewiß einfachsten Methoden zur Entgiftung der Lupinen selbst angewandt und auch vorgeschlagen hat.

Die bei den einzelnen Entbitterungsverfahren bis heute gewonnenen Resultate ergeben sich aus der, der Wächter'schen Arbeit*) entnommenen Tabelle, woraus ersichtlich, daß die von verschiedenen Analytikern gewonnenen Zahlen meistens ganz bedeutend von einander abweichen. (Siehe nebenstehende Tabelle.)

Charakteristik des zu den Entbitterungsversuchen verwendeten Materials.

Zu nachfolgend ausgeführten Entbitterungsversuchen benutzte ich vier Lupinenarten und zwar: Lupinus angustifolius, Lup. angustifolius var. leucospermus, Lup. luteus und Lup. luteus var. leucospermus. Diese vier Lupinenarten stammen von der Ernte 1892 auf Dominium Roitz bei Spremberg und sind unter gleichen Anbau- und Erntebedingungen gewonnen worden.

Die specielle Charakteristik der einzelnen Arten ist die folgende:

Lup. angustifolius. Gut ausgereifte, gesunde Körner. Frei von Schimmel, mit normalem Geruch.

Lup. angustifolius leucospermus. Etwas weniger gut ausgereift. Scheint einige Tage zu früh gemäht worden zu sein. Frei von Schimmel mit normalem Geruch.

Lup. luteus. Gut ausgereift mit normalem Geruch. Einige Körner mit Schimmelflecken.

Lup. luteus leucospermus. Etwas weniger gut ausgereift, mit etwas dumpfigen Geruch und Schimmelbildung.

*) S. a. a. O.

Im Allgemeinen sind alle vier Arten recht gut brauchbares Material, wie es durchschnittlich in den Wirthschaften gewonnen wird.

Wie bereits in der Einleitung hervorgehoben, konnte die schwarze Lupine nicht mehr bei allen Versuchen berücksichtigt werden.

Diese schwarze Lupine, angeblich aus Sibirien, wurde von dem hiesigen landwirthschaftlichen Institut aus der Samenhandlung Julius Monhaupt (Nachfolger Reinhold Scholz) in Breslau bezogen.

Das ganze Quantum bestand aus vermuthlich sorgfältigst gereinigten, schönen, vollen und durchweg gleichmäßigen Körnern, die eine schöne, holzschwarze Farbe besitzen, welche durch einen, von der Nabelgegend quer über die Cotyledonfläche im Zickzack aufsteigenden gelblichweißen Streifen unterbrochen ist.

Die Nährstoffverluste,

welche durch Anwendung der verschiedenen Lupinenentbitterungs-Methoden hervorgerufen werden.

Bezeichnung der Entbitterungs-Methoden	Name der Analytiker	In Prozenten der ursprünglich vorhandenen Substanz (in gelben Lupinen)*) werden ausgelaugt an:				
		Gesammt-Trocken-Substanz	N-haltige Stoffe	Fett	N-freie Stoffe	Asche
Siewert	Siewert	15,62	18,64	?	17,56	41,05
Kellner	O. Kellner	20,10	10,50	9,2	44,90	60,70
"	G. Gottwald	20,64	11,17	?	?	?
"	G. Baumert	27,87	12,70	18,45	43,50	57,72
"	S. Gabriel	20,46	7,60	7,25	45,60	63,26
Soltsien (Ammon.-Verfahren 7 Tage behandelt)	G. Baumert	23,49	6,70	3,91	37,93	44,38
" (Ammon.-Verfahren 10 Tage behandelt)	" "	28,78	9,18	16,64	46,67	30,05
" (Ammon.-Verfahren 8 Tage ausgewaschen)	G. Gottwald	22,51	13,52	?	?	?
" (Ammon.-Verfahren 3 Tage ausgewaschen)	" "	19,69	9,47	?	?	?
" (Ammon.-Verfahren 3 Tage ausgewaschen)	S. Gabriel	19,08	5,41	5,60	49,43	38,52
Wildt	G. Gottwald	23,70	20,62	?	?	?
Bente	" "	23,96	23,05	?	?	?
v. Seeling	S. Gabriel	21,28	10,29	13,71	43,08	66,70
"	F. Holdefleiß	21,50	14,70	5,30	26,80	66,30
Simpson	S. Gabriel	21,87	9,47	1,98	50,16	54,90
Soltsien (Kalk-Verfahren 2 Mal ausgelaugt)	G. Wächter	5,652	2,661	20,294	9,267	2,256
" (Kalk-Verfahren 3 Mal ausgelaugt)	" "	8,666	5,945	20,290	15,138	16,417

*) Nur Gottwald benutzte zu seinen Versuchen ein aus verschiedenen Lupinenvarietäten bestehendes Material.

Ausführung der in die Untersuchungen einbezogenen Entbitterungsverfahren.

Wie schon in einem vorherigen Abschnitte bemerkt, dehnte ich meine Untersuchungen auf folgende Verfahren aus:

1. Auslaugung mit weichem Wasser;
2. Auslaugung mit hartem Wasser;
3. Auslaugung mit fließendem Wasser;
4. Verfahren nach Soltsien mit Ammoniak (älteres Verfahren);
5. Verfahren nach Soltsien mit Kalk (neueres Verfahren);
6. Verfahren nach Kellner;
7. Verfahren nach v. Seeling.

Das neueste Löhnert'sche Verfahren wird, wie ich schon angedeutet habe, den Gegenstand einer besonderen Mittheilung bilden.

Da das zu den Untersuchungen zur Verfügung stehende Material nicht in solchen Quantitäten vorhanden war, daß die einzelnen Verfahren im Großen hätten durchgeführt werden können, so wurden zu jedem Verfahren 0,5 kg der Lupinen verwendet. In Bezug auf die Durchführung der Entbitterung hielt ich mich peinlichst an die Originalvorschriften und die dazu nöthigen Reagentien, Gefäße und Hilfsmittel wurden dem verwendeten Quantum Lupinen genauest in der Weise angepaßt, wie es die Originalrezepte für die Durchführung im Großen vorschreiben.

Wo keine specielle Vorschrift über die Verwendung eines besonderen Wassers angegeben ist, wurde ausnahmslos das Wasser aus der Rohrleitung des Laboratoriums, welche von der städtischen Wasserleitung gespeist wird, benützt.

Beim Auslaugeverfahren mit weichem Wasser, kam, um die Extreme zwischen weichem und hartem Wasser besonders hervortreten zu lassen, destillirtes, also das weichste Wasser zur Anwendung.

Zum Auslaugen mit hartem Wasser diente das Wasser aus einem, auf dem Grundstück Sophienstraße 35 befindlichen Brunnen. Der Boden, aus dem das Wasser geschöpft wird, ist Verwitterungsthon des Porphyrkonglomerats. Die mit dem Wasser von mir ausgeführte Härtebestimmung ergab 53 deutsche Härtegrade, und es wird diese Härte fast ganz durch Calciumsulfat bedingt. Somit ist dieses Wasser für Trinkzwecke absolut unbrauchbar. Zum Auslaugeverfahren mit fließendem Wasser kam wieder Leitungswasser zur Verwendung und zwar in der Art, daß ich das Wasser direkt vom Wasserleitungshahn in einen, 1 Liter fassenden Nöbel'schen Schlämmkonus von unten ein und oben durch ein umgebogenes Glasrohr wieder austreten ließ.

Die beiden Auslaugungen mit weichem und hartem Wasser währten je 4 Tage mit täglich zweimaligem Wasserwechsel; beim Verfahren mit fließendem Wasser ließ ich den Wasserstrom 4 Tage hindurch ununterbrochen durch die Lupinen durchstreichen.

Zu diesen drei Verfahren wurde die blaue weißsamige Lupine herangezogen.

Beim älteren Verfahren von Soltsien wurden je 0,5 kg Lupinen mit 1,5 Liter Wasser und 50 gr Salmiakgeist vom spec. Gewicht 0,960 — entsprechend 10 % wasser-

freies Ammoniak — übergossen. Bei täglich 3 Mal wiederholtem Umrühren wurde die ammoniakalische Flüssigkeit nach 58 Stunden abgegossen.*)

Die Lupinen waren in dieser Zeit ausnahmslos gequollen. Nun begann das Auslaugen mit Wasser und zwar genau nach der Vorschrift Soltsiens. Nach im Ganzen siebentägigem Auslaugen wurde der Versuch beendigt.

Das neueste Verfahren von Soltsien mit Kalk wurde in folgender Weise ausgeführt:

Von jeder Lupine wurden 0,5 kg mit 1,5 Liter Kalkwasser übergossen und letzteres nach 12 Stunden erneuert. Nach wieder 12 Stunden wurde abgegossen, jedoch war die abgegossene Flüssigkeit ziemlich neutral, weßhalb noch ein dritter Kalkwasseraufguß erfolgte, der jedoch blos 6 Stunden auf den Lupinen belassen wurde. Nun wurden die Lupinen so lange mit einem Wasser, dem pro 100 ccm Kalkwasser zugesetzt wurden, in zeitlichen Abständen von ungefähr 4 Stunden behandelt, bis das abfließende Wasser nicht mehr gelb gefärbt erschien, was bei sämmtlichen Lupinen in 80 Stunden der Fall war. Zuletzt wurde noch Wasser ohne Zusatz zum Entfernen des äußerlich anhaftenden Kalkes 2 Stunden hindurch einwirken gelassen. Dem jeweiligen Umrühren und Bedeckthalten der Gefäße wurde nach Vorschrift genauest entsprochen.

Dieses Verfahren wurde genau in derselben Weise auch mit der schwarzen Lupine durchgemacht.

Beim Kellner'schen Entbitterungsverfahren wurden die Lupinen 24 Stunden hindurch quellen gelassen, hernach eine Stunde in geschlossenem Gefäße gedämpft und nach diesem 2 Tage hindurch mit täglich 2 Mal erfolgtem Wasserwechsel ausgelaugt.

Zum Dämpfen benutzte ich einen aus Zinkblech in der Form der Henze-Dämpfer gefertigten Cylinder, welcher ganz unten an der Spitze des Conus und seitlich davon in je eine Rohrleitung auslief. Vom seitlichen Rohr ließ ich den Dampf aus einem kleinen Dampfkessel, wie sie in den Laboratorien zur Rohfaserbestimmung Verwendung finden, einströmen und durch das untere Rohr, welches mit einem Stück Kautschukschlauch und einem Quetschhahn verschließbar war, das Kondensationswasser nach Bedarf abfließen.

Die obere Einfüllöffnung war durch einen Deckel mit Bajonettverschluß geschlossen.

Auch das Kellner'sche Verfahren wurde auf die schwarze Lupine ausgedehnt.

Zur Ausführung des v. Seeling'schen Verfahrens wurde das übliche Quantum Lupinen mit kochendem Wasser übergossen, in welchem es nach Zusatz von etwas saurer Milch 10 Stunden der Gährung überlassen blieb. Nach dieser Zeit wurden die Lupinen 2 Mal mit kaltem Wasser ausgewaschen, wobei das zweite Wasserquantum über Nacht auf den Lupinen stehen blieb. Am anderen Morgen wurden die Lupinen in dem beim Kellner'schen Verfahren benutzten Gefäße $^3/_4$ Stunden gedämpft und nachher noch in einem Wasser, dem — entsprechend einem Liter ursprünglich trockener Lupinen — 5 gr Kochsalz zugesetzt waren, durch ein und eine halbe Stunde im lebhaften Kochen erhalten.

---

*) Soltsien giebt 48—72 Stunden an und es schien daher am zweckmäßigsten, einen Mittelweg einzuschlagen und zwar besonders deshalb, weil die bereits von anderen Analytikern bezüglich dieses Verfahrens gewonnenen Resultate darin übereinstimmen, daß durch längeres Auslaugen die Entbitterung nicht wesentlich erhöht, die Verluste aber bedeutend vergrößert werden.

Die bei den chemischen Untersuchungen in Anwendung gelangten Methoden.

Zur Untersuchung des ursprünglichen Materials nahm ich von jeder Lupine 250 gr. Diese wurden im Luftbade bei einer Temperatur von ca. 70 ° C vorgetrocknet, um sie nachher mahlen zu können, und nachdem sie einen Tag hindurch an der Luft gelegen hatten, zur Bestimmung des beim Vortrocknen verloren gegangenen Wassers gewogen. Nun wurden die Körner auf einer, in den Laboratorien üblichen Handmühle so fein als möglich gemahlen und das so gewonnene Material in mit Glasstöpseln verschließbaren Präparatengläsern zur weiteren Untersuchung aufbewahrt.

Bei den entbitterten Lupinen wurde mit dem ganzen, aus dem Verfahren resultirenden Quantum in derselben Weise vorgegangen und von den so lufttrocken gemachten Lupinen die eine Hälfte zur Vorsicht in ganzen Körnern aufbewahrt und die andere gemahlen.

In dem so zur Analyse vorbereiteten Material wurden folgende Bestimmungen ausgeführt:

Wassergehalt bezw. Trockensubstanz, Gesammtstickstoff (nach Kjeldahl), Proteïnstickstoff (nach Stutzer), Fett, Asche, Rohfaser und Alkaloide. Während die erst genannten Bestandtheile nach den allgemein üblichen Methoden bestimmt wurden, wandte ich zur Ermittelung des Rohfaser- und des Alkaloidgehaltes die folgenden Verfahren an:

a) Rohfaser-Bestimmung.

Die Rohfaser ist der einzige Bestandtheil der Lupine, welche bei dem Entbitterungsverfahren nicht angegriffen wird, mithin konstant bleibt oder mit anderen Worten: Die Gesammtmasse der zur Entbitterung verwendeten Lupinen enthält genau dieselbe Menge Rohfaser, als die nach dem Entbittern zurückbleibende Gesammtmasse entbitterter Lupinen.

Nun ist aber die Umständlichkeit und wenig befriedigende Exaktheit der Rohfaser-Bestimmungsmethode in der seither üblichen Art der Ausführung bekannt genug, um den Wunsch nach einer wenigstens theilweisen Beseitigung dieser Uebelstände gerechtfertigt erscheinen zu lassen.

Ich unternahm daher auf Veranlassung von Herrn Dr. G. Baumert eine Reihe von Versuchen, deren Ergebniß folgende Modifikation des ursprünglichen Weender Verfahrens war: 1 gr Substanz wird in ein etwa 250 cc fassendes, mit 100 cc-Marke versehenes Becherglas gebracht und darin genau bis zur Marke mit 1,25 procentiger Schwefelsäure übergossen.

Hierauf erhitzt man die Flüssigkeit zum Kochen*) und erhält sie darin genau eine halbe Stunde, während welcher Zeit man das verdampfende Wasser immer wieder ersetzt.

Nach Ablauf der genannten Zeit unterbricht man das Kochen, verdoppelt das Volumen durch Zusatz von heißem Wasser und läßt etwa 5 Minuten ruhig absetzen. Hierauf wird die Flüssigkeit von dem Bodensatze mittelst der weiter unten beschriebenen Vorrichtung durch Absaugen getrennt, derart, daß man die Saugfläche des Absaugrohres auf das Flüssigkeitsniveau aufsetzt, die Luftpumpe schwach in Betrieb setzt und allmählich mit dem Sinken des

*) Neuerdings wird das, wie angegeben, beschickte Becherglas im Wasserbade erhitzt; genaueres wird in einer späteren Publikation von anderer Seite mitgetheilt werden.

Flüssigkeitsniveaus auch das Saugrohr tiefer senkt, mit der Vorsicht, daß das Aufrühren des Bodensatzes vermieden wird.

Geschieht dies, so gelingt das Absaugen meist in einigen Minuten. Ist bis zum gewünschten Grade (etwa 1 cm über dem Boden) abgesaugt, so hebt man das Saugrohr heraus und läßt seinen Inhalt durch entsprechende Neigung in die als Reservoir dienende Saugflasche abfließen. Ist die Flüssigkeit aus dem Rohre ausgelaufen, so spült man die am Absaugerohr und an dessen Saugfläche haftenden Substanztheilchen mit der Spritzflasche ins

Fig. 1.

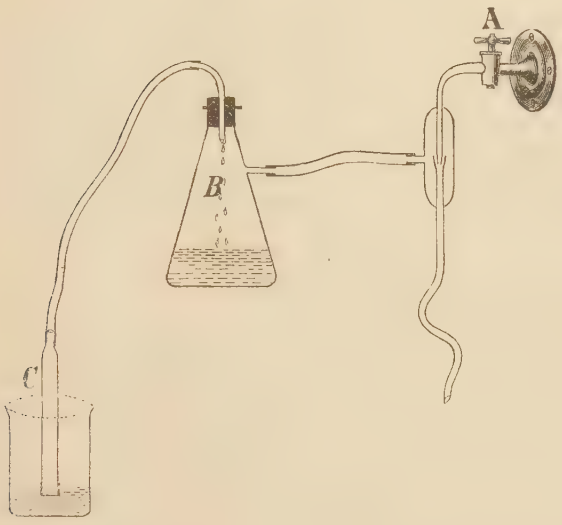
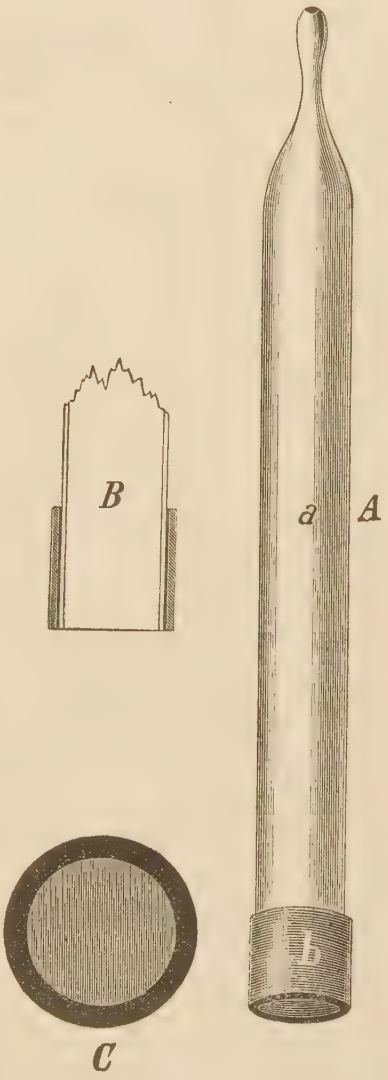


Fig. 2.



Becherglas zurück. Nun wird auf den Rückstand heißes Wasser gebracht, letzteres, wie beschrieben, wieder abgesaugt und diese Operation zum Zwecke des genügenden Auswaschens noch einmal wiederholt. Hierauf folgt das Kochen mit 1,25 prozentiger Natronlauge während einer halben Stunde, worauf man den Inhalt des Becherglases durch einen in bekannter Weise mit Asbestfilter versehenen Gooch'schen Tiegel filtrirt, das Ungelöste in demselben quantitativ sammelt und mit heißem Wasser, Alkohol und Aether auswäscht.

Der Tiegel mit Inhalt wird dann bis zur Gewichtskonstanz bei 105° C getrocknet, nach dem Wägen erhitzt, bis die Substanz vollständig verascht ist und wieder gewogen. Die Differenz zwischen erster und zweiter Wägung mit 100 multiplicirt ergiebt den Gehalt an Rohfaser in Prozenten.

Die bei dem Verfahren in Anwendung kommende Absaugevorrichtung ergiebt sich in ihrer Gesammtanordnung aus Fig. 1. A ist eine gewöhnliche Wasserluftpumpe, die von einer

Wasserleitung betrieben wird; B eine Saugflasche aus starkem Glas, die durch einen starken Gummischlauch mit dem Absaugerohre C verbunden ist.

Letzteres, in Fig. 2A, B und C besonders abgebildet, ist ein starkwandiges Glasrohr von ca. 15 cm Länge, welches an dem einen Ende b rund abgeschmolzen, am anderen aber, wie aus der Scizze ersichtlich, ausgezogen ist. Ueber das weite Ende b ist ein starker und stramm anliegender Gummiring gezogen, mittelst dessen ein vorher über die Rohröffnung gespanntes rundes Leinwandläppchen, welches als Filter dient, festgehalten wird. Fig. 2 B zeigt diese Anordnung im Längsschnitt, C das Filter selbst im Querschnitt.

Das Leinwandläppchen C muß einer Leinwand entnommen werden, die mindestens 40 Faden im Quadratcentimeter hat, und mit Säure und Lauge von derselben Concentration, wie sie bei der Rohfaserbestimmung in Anwendung kommt, ausgekocht ist. Das vorstehend modificirte Verfahren der Rohfaserbestimmung ist im Laboratorium des landwirthschaftlichen Institutes noch weiter geprüft worden, worüber später von anderer Seite berichtet werden wird. Hier will ich nur noch die Bemerkung hinzufügen, daß sich poröse Thonfilter an Stelle des oben beschriebenen Filtrirrohres bei meinen Versuchen nicht anwendbar erwiesen haben.

b) Alcaloid-Bestimmung.

Da die Bitterkeit der Lupinen nur von den, in ihnen enthaltenen Alcaloiden herrührt, so ist es selbstverständlich, daß man zur Beurtheilung irgend eines Entbitterungsverfahrens hinsichtlich seines Entbitterungsgrades über eine analytische Methode verfügen muß, mittelst deren es gelingt, noch kleine Mengen rückständiger Alcaloide in entbitterten Lupinen genau zu bestimmen. Eine solche Methode giebt es aber zur Zeit nicht; auch heute noch „bleibt (wie G. Baumert vor 10 Jahren am Schlusse einer bezüglichen Arbeit*) sagte) der Wunsch nach einer leicht ausführbaren und bequemen quantitativen Bestimmungsmethode für den Alcaloidgehalt der Lupinen ein sehr berechtigter; es dürfte sich daher sehr empfehlen, erst diese Aufgabe zu lösen, bevor man sich der Mühe unterzieht, nach Methoden zu arbeiten, die eine absolute Garantie für die Richtigkeit der Resultate nicht bieten."

Während der Ausführung meiner Untersuchungen hatte ich sehr oft Gelegenheit, das Urtheil Baumert's bestätigt zu finden, denn auch ich ließ kein Mittel unversucht, die Alcaloide in irgend eine wägbare oder titrirbare Form zu bringen. Die Hauptschwierigkeiten liegen in der noch immer ungenügenden Kenntniß sowohl der einzelnen Alcaloide als ihrer Gemenge, ferner in der schwierigen quantitativen Gewinnung der Alcaloide aus den sie einschließenden klebrigen Substanzen und endlich auch in der großen Flüchtigkeit der freien Alcaloide beim Trocknen, selbst im Vacuum über Schwefelsäure. Wäre aber schon eine quantitative Gewinnung möglich, und könnten die Alcaloide in der Form eines constanten Salzes abgeschieden werden, so lassen sich die Resultate wieder, wegen der oben erwähnten im Allgemeinen noch zu ungenügenden Kenntniß der Lupinenalcaloide nur für diejenigen Lupinensorten verwerthen, deren Alcaloide bekannt sind.

*) G. Baumert: Zur quantitativen Bestimmung des Alcaloidgehaltes der Lupinen. Chemiker-Zeitung 8. 137 u. 195.

Nach den vorliegenden Erfahrungen sind demgemäß auch alle jene Alcaloidbestimmungen, welche von den Analytikern bei Untersuchungen von Lupinenentbitterungsverfahren bisher in Anwendung gelangten, falsch, und wir finden demgemäß auch die widersprechendsten Resultate. Jene Analytiker, welche die Unzulänglichkeit dieser Methoden schon früher eingesehen haben, warfen dieselben daher auch bei Lupinenuntersuchungen über Bord und begnügten sich blos mit der Geschmacksprobe, durch Zerkauen mehrerer Körner. Dieses Verfahren, wenngleich es grobe Unterschiede erkennen läßt und immerhin noch berechtigter ist als die Resultate einer a priori falschen analytischen Bestimmungsmethode, bleibt doch schließlich ein ganz rohes, und kann bei wissenschaftlichen Untersuchungen nicht in Anwendung gelangen.

Um bei meinen Untersuchungen aber nicht auf den Vortheil — über den Alcaloidgehalt sowohl der unentbitterten, wie auch entbitterten Lupinen informirt zu sein — verzichten zu müssen, war es vom Anfang an mein Bestreben, eine hierzu geeignete Methode ausfindig zu machen.

Nach verschiedenen in Gemeinschaft mit Herrn Dr. G. Baumert ausgeführten Versuchen ist es mir schließlich gelungen, ein Verfahren zu finden, welches in einer genügend einfachen und wie die Erfahrungen gelehrt haben, auch sicheren Weise gestattet, den Alcaloidgehalt der Lupinen wenigstens vergleichsweise zu bestimmen. Dieses Verfahren beruht darauf, die Lupinenalcaloide auf extractivem Wege in eine Lösung zu bringen, welche nach Art ihrer Darstellung nur noch Alcaloide enthalten kann, die dann alle zusammen aus dieser Lösung durch Phosphormolybdänsäure gefällt, abfiltrirt, getrocknet und gewogen werden.

Zur Ausführung des Verfahrens werden 2 gr der feingemahlenen Lupinen in einem Schälchen mit etwa 10 ccm Wasser übergossen, und so $^1/_2$ Stunde stehen gelassen, damit sich die Lupinenmasse vollständig damit sättige. Hierauf erwärmt man die Masse auf dem Wasserbade bis ein dicker Brei entstanden ist, den man nach vollständigem Erkalten mit frischgelöschtem Kalk innig vermischt, um dadurch die Alcaloide frei zu machen. Die mit Kalk gemengte Substanz wird nun, um das noch darin enthaltene Wasser zu binden, mit entwässertem Gyps verrieben, nach Trocknung und Erhärtung im Exsiccator in eine Papierhülse gebracht und im Soxhlet'schen Apparate mit Petroleumäther extrahirt.

Am besten ist es, den Petroleumäther zunächst einige Stunden oder über Nacht auf die Substanz einwirken zu lassen und dann erst, bezw. am folgenden Morgen mit der Extraction zu beginnen, die in diesem Falle schon nach 2 Stunden beendigt ist.

Hierauf wird der im Kölbchen enthaltene Petroleumäther quantitativ in einen cylindrischen Scheidetrichter gebracht und mit 50 ccm 5procentiger Schwefelsäure tüchtig durchgeschüttelt. Nach Trennung der Schichten wird die Schwefelsäure in ein Becherglas abgelassen und das Ausschütteln des Aethers mit derselben Menge Schwefelsäure nochmals wiederholt. Zum Schlusse wird der Aether noch mit 20 ccm destillirtem Wasser, welches man an den Wänden des Trichters herablaufen läßt, nachgewaschen.

Die vereinigten schwefelsauren und wässerigen Auszüge werden nun mit einem stets gleichmäßig zu bemessenden Ueberschusse einer Lösung von phosphormolybdänsaurem

Natrium*) in verdünnter Salpetersäure versetzt, wobei sich ein starker, sehr voluminöser Niederschlag bildet, der nach zweistündigem Absitzen auf einem gewogenen Filter oder besser in einem gleichfalls gewogenen Gooch'schen Tiegel gesammelt, erst mit fünfprocentiger Schwefelsäure, dann mit Alkohol und Aether ausgewaschen und schließlich bis zur Gewichtsconstanz bei 105° C getrocknet wird.

Das Gesammtgewicht des Niederschlages ergiebt, durch 2 dividirt und auf die Trockensubstanz der Lupinen berechnet, den Gesammtgehalt an phosphormolybdänsauren Alcaloiden in einem Gramm Lupinentrockensubstanz. Da die Zusammensetzung dieses Phosphormolybdän-Niederschlages und mithin auch sein Gehalt an Alcaloiden nicht bekannt ist, so dürfen die gefundenen Zahlen auch nicht ohne weiteres als Ausdruck für den absoluten Alcaloidgehalt der nach meiner Methode untersuchten Lupinen gelten. Da aber Vorversuche und spätere, von G. Baumert ausgeführte Untersuchungen der von mir erhaltenen und gewichtlich bestimmten Phosphormolybdän-Niederschläge ergeben haben, daß ceteris paribus der Alcaloidgehalt dieser Niederschläge bei einer und derselben Lupinenart proportional der Gewichtsmenge jener Niederschläge ist, so stellen letztere in der That ein Mittel dar, zu beurtheilen, welcher Antheil des ursprünglichen Alcaloidgehaltes einer Lupinensorte bei Entbitterung derselben verschwunden ist. Die Relativität dieser Zahlen findet einen zweckmäßigen Ausdruck in der Bezeichnung „Bitterkeitsgrade".

Ueber diese Bitterkeitsgrade kann bemerkt werden, daß, wenn sie durch Multiplication mit 1000 auf 1 kg Lupinentrockensubstanz bezogen werden, Lupinen mit dem Bitterkeitsgrade unter 10 als vollkommen entbittert angesehen werden können, da bei ihnen durch Zerkauen keine Bitterkeit nachweisbar ist. Mit dem 12. Grade etwa fangen die Körner schon an bitter zu schmecken, doch ist die Bitterkeit bis zum 20. Grade eine noch mäßige, darüber hinaus bis zum 30. Grade steigend schon ganz intensiv bitter und durch den Geschmack kaum noch von den unentbitterten Lupinen zu unterscheiden.

Zusammensetzung des zu den Entbitterungen verwendeten Materials.

In den in diesem Abschnitte befindlichen Tabellen ist bezüglich der stickstoffhaltigen Verbindungen ein von der üblichen Nährstoffanalyse insofern abweichendes Schema benutzt worden, als die Reihe Rohproteïn fortgelassen worden ist, statt dessen aber die entsprechenden Werthe als Conglutin und Rohamid bezeichnet wurden. Bezüglich des Conglutins ist dies um so berechtigter, als wir es speciell in der Lupine fast ausschließlich mit dieser Proteïnsubstanz zu thun haben, wie dies auch in dem Abschnitte über die „Chemische Zusammensetzung der Lupine" dargethan wurde.

Unter Conglutin ist daher in vorliegender Arbeit immer der nach dem Stutzer'schen Verfahren bestimmte Stickstoff, multiplicirt mit dem Faktor 5,35 zu verstehen, da das Conglutin nach Ritthausen 18,67% N. enthält.

Rohamid ist der durch Subtraction des Conglutin-Stickstoffs vom Gesammt-Stickstoff verbliebene Rest multiplicirt mit dem Factor 6,25.

*) 50 gr phosphormolybdänsaures Natrium wurden in etwa einen halben Liter destillirten Wassers gebracht und so lange mit Salpetersäure versetzt, bis vollständige Lösung stattgefunden hatte. Die Flüssigkeit wurde dann auf einen Liter aufgefüllt. D. Verf.

Dieser letztere Faktor ist zweifellos falsch, aber wir kommen bei Beibehaltung eines Systems wie das oben beschriebene jedenfalls der Wahrheit näher, als wenn wir den gesammten, durch die Analyse gewonnenen Stickstoff mit dem Factor 6,25 multipliciren, und den so gewonnenen Werth als Rohprotein einsetzen.

In der Gruppen-Bezeichnung Rohamid sind auch die Alkaloide der Lupinen enthalten, doch kann trotzdem aus dem Quantum des ersteren nicht auf dasjenige der letzteren gefolgert werden.

Dies vorausgeschickt, theile ich nachstehend meine analytischen Ergebnisse mit.

Je 250 g hinterließen beim Vertrocknen nachstehende Mengen lufttrockner Substanz:

Blaue Lupine	233,751 g
„ weißsamige Lupine	237,480 „
Gelbe Lupine	235,712 „
„ weißsamige Lupine	238,855 „
Schwarze Lupine	220.850 „

In 100 Th. obiger lufttrockenen Substanzen wurde gefunden:

Tabelle I.

	Blaue Lupinen	Blaue weißs. Lupinen	Gelbe Lupinen	Gelbe weißs. Lupinen	Schwarze Lupinen
Wasser	5,77	7,88	6,84	8,19	2,30
Conglutin	26,16	25,21	32,81	30,94	32,82
Rohamid	1,11	2,17	1,42	1,72	3,83
Rohfett	4,28	4,20	4,28	5,22	5,14
N-freie Extraktstoffe	43,08	41,52	33,50	32,55	36,17
Rohfaser	16,37	15,48	17,07	17,32	15,52
Rohasche	3,23	3,54	4,08	4,06	4,22

Die Bestimmung der verschiedenen Verbindungsformen des Stickstoffs ergab:

Tabelle II.

Gesammt-Stickstoff	5,068	5,061	6,360	6,060	6,773
Stickstoff im Conglutin	4,890	4,713	6,132	5,784	6,149
Stickstoff im Nichteiweiß	0,178	0,348	0,228	0,276	0,624

Rechnet man obige Zahlen auf ursprüngliche (frische) Substanz um, so ergiebt sich, daß 100 Th. der Lupinen im ursprünglichen Zustande enthalten:

Tabelle III.

Wasser	11,90	12,48	12,16	12,29	13,69
Conglutin	24,46	23,95	30,94	29,56	28,99
Rohamid	1,04	2,06	1,34	1,65	3,38
Rohfett	4,00	3,99	3,99	4,99	4,54
N-freie Extraktstoffe	40,28	39,44	31,82	31,08	31,96
Rohfaser	15,30	14,71	15,94	16,55	13,71
Rohasche	3,02	3,37	3,81	3,88	3,73

Tabelle IV.

	Blaue Lupinen	Blaue weißf. Lupinen	Gelbe Lupinen	Gelbe weißf. Lupinen	Schwarze Lupinen
Gesammt-Stickstoff	4,738	4,808	5,997	5,790	5,961
Stickstoff im Conglutin . .	4,572	4,477	5,782	5,526	5,419
Stickstoff im Nichteiweiß . .	0,166	0,330	0,215	0,264	0,542

Aus den beiden vorstehenden Tabellen ergiebt sich folgende Zusammensetzung der Trockensubstanz:

100 Th. Lupinen-Trockensubstanz enthalten:

Tabelle V.

Conglutin	27,76	27,37	35,20	33,70	33,59
Rohamid	1,18	2,36	1,53	1,87	3,92
Rohfett	4,54	4,56	4,60	5,69	5,26
N-freie Extractstoffe	45,73	45,06	35,96	35,46	37,02
Rohfaser	17,37	16,80	18,32	18,86	15,89
Rohasche	3,42	3,85	4,39	4,42	4,32

Tabelle VI.

Gesammt-Stickstoff	5,378	5,494	6,835	6,600	6,906
Stickstoff im Conglutin . .	5,189	5,116	6,580	6,300	6,279
Stickstoff im Nichteiweiß . .	0,189	0,378	0,245	0,300	0,627

Von den fünf Lupinenarten enthält also die neue „schwarze" das meiste Wasser; dann folgen der Reihe nach die blaue weißsamige, die gelbe weißsamige, die gelbe und schließlich die blaue.

In Prozenten der Trockensubstanz enthalten die schwarze und gelbe weißsamige Lupine fast gleichviel Conglutin, Fett und Asche. — Die proteïnreichste Lupine ist die gelbe Lupine, trotzdem der Gesammt-Stickstoffgehalt der schwarzen Lupine etwas höher ist. Die letztere enthält aber mindestens doppelt soviel Stickstoff in Form von Nichteiweiß, als die anderen Lupinenarten, ihr Rohfasergehalt bleibt dagegen um 2—3 % hinter demjenigen der übrigen Lupinen zurück. Durch besonderen Fettreichthum zeichnet sich die gelbe weißsamige Lupine aus; zwischen ihr und der gelben steht die schwarze. Auch an Asche sind die gelbe und die schwarze Lupine, die wohl auch eine Varietät von Lupinus luteus ist, bedeutend reicher als die blauen Lupinen.

Die angedeuteten Unterschiede im Eiweiß-, Fett-, Rohfaser- und Aschegehalt bedingen bei den blauen Lupinen einen erheblich höheren Procentsatz an N-freien Extractionsstoffen als bei den gelben und bei der schwarzen Lupine.

Der Wassergehalt ist bei allen fünf Lupinen ziemlich gleich.

J. Kühn*) giebt in seinen Tabellen für gelbe Lupinen 14 %, für blaue Lupinen 14,4 % Wasser — entsprechend einem Gehalte von 86 resp. 85,6 % Trockensubstanz — an.

*) S. a. a. O.

Legen wir auch bezüglich der andern Bestandtheile die Angaben obiger Tabellen zu Grunde, so haben wir es in unserem Versuchsmaterial mit Lupinen zu thun, welche fast genau mit den daselbst angeführten Mittelwerthen übereinstimmen.

Zusammensetzung der nach den einzelnen Entbitterungsverfahren behandelten Lupinenkörner.

1. Auslaugung mit destillirtem, hartem und fließendem Wasser.

Je 500 gr Körner der blau-weißen Lupine hinterließen nach dem Entbittern und Trocknen folgende Mengen lufttrockener Substanz bei Behandlung mit:

destillirtem Wasser: 441,450 g
hartem „ 444,450 „
fließendem „ 437,900 „

Die Analyse dieser lufttrockenen Substanz ergab:

100 Th. lufttrockene Substanz enthalten:

Tabelle VII.

Blaue, weißsamige Lupine bei Behandlung mit:	destillirtem Wasser	Hartem Wasser	Fließendem Wasser
Wasser	5,99	5,77	5,14
Conglutin	26,14	26,91	26,49
Rohamid	2,30	2,90	2,25
Rohfett	4,52	4,37	4,55
N-freie Extractstoffe	41,51	40,61	41,61
Rohfaser	16,66	16,55	16,80
Rohasche	2,88	2,89	3,16

Tabelle VIII.

Gesammt-Stickstoff	5,254	5,495	5,312
Stickstoff in Conglutin	4,886	5,030	4,951
Stickstoff in Nichteiweiß	0,368	0,465	0,361

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Zusammensetzung der Trockensubstanz wie folgt:

100 Th. Trockensubstanz enthalten:

Tabelle IX.

Conglutin	27,81	28,56	27,92
Rohamid	2,44	3,08	2,38
Rohfett	4,80	4,63	4,80
N-freie Extractstoffe	44,17	43,11	43,86
Rohfaser	17,72	17,56	17,71
Rohasche	3,06	3,06	3,33

Die vorliegende Abhandlung erscheint in vollständigem Abdruck in dem 12. Hefte der von Julius Kühn herausgegebenen „Berichte aus dem physiologischen Laboratorium und der Versuchsanstalt des landwirthschaftlichen Instituts der Universität Halle, Dresden, G. Schönfeld's Verlagsbuchhandlung."

VITA.

Ego, *Leo Steiner*, natus sum a. d. VI. Nonas Martias anni huius saeculi LXVIII in Hungarorum urbe, cui nomen est Sopron, patre Ignatzio, matre Julia e gente Dux. Primis litterarum initiis imbutus gymnasium Sopronense, quod est St. Benedicti, frequentavi.

Maturitatis testimonium adeptus, per unum annum agriculturae operam dedi. Quo facto ad universitatem litterarum et Viennensem et Gratzensem me contali, ut per sex semestria medicinae studiis incumberem.

Iterum in rebus rusticis versatus, Halas transmigravi, ubi per quinque semestria studiis agronomicis; chemicis, philosophicis operam dedi. Docuerunt me viri illustrissimi:

Albert, Baumert, Conrad, B. Erdmann, H. Erdmann, Haym, Kühn, Maercker, Thiele, Volhard.

Exercitationibus interfui professorum *Kühn et Volhard.*

Quibus omnibus viris illustrissimis optime de me meritis gratias ago quam possum maximas.